PROBLEMAS DE

TERMODINÁMICA CLÁSICA

por

MERCEDES GONZÁLEZ REDONDO

CUADERNOS
DEL INSTITUTO
JUAN DE HERRERA
DE LA *ESCUELA DE*
ARQUITECTURA
DE MADRID

3-12-04

PROBLEMAS DE

TERMODINÁMICA CLÁSICA

por

Mercedes González Redondo

CUADERNOS
DEL INSTITUTO
JUAN DE HERRERA
DE LA *ESCUELA DE*
ARQUITECTURA
DE MADRID

3-12-04

C U A D E R N O S
D E L I N S T I T U T O
J U A N D E H E R R E R A

NUMERACIÓN

3 Área
12 Autor
04 Ordinal de cuaderno (del autor)

ÁREAS

0 VARIOS
1 ESTRUCTURAS
2 CONSTRUCCIÓN
3 FÍSICA Y MATEMÁTICAS
4 TEORÍA
5 GEOMETRÍA Y DIBUJO
6 PROYECTOS
7 URBANISMO
8 RESTAURACIÓN

Problemas de Termodinámica Clásica

Instituto Juan de Herrera.
Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.
Composición y maquetación: Nadezhda Vasileva Nicheva
CUADERNO 48.02 / 3-12-04
ISBN: 84-9728-159-4 (2ª edición)
Depósito Legal: M-10603-2005

ÍNDICE

1. PRIMER PRINCIPIO

1. 65 g de Xenón se mantienen en un recinto a 2 atm y 298 K. Se efectúa una expansión adiabática

a) reversiblemente hasta la presión de 1 atm

b) contra la presión de 1 atm

Determínese la temperatura final en cada caso.

a) $dU = dQ - dW \;,\; dQ = 0 \Rightarrow \quad dU = -\,dW$

Hipótesis: el gas Xenón se comporta como un "gas ideal" que verifica $pV = nRT$.

$$p.V^{\gamma} = cte \Rightarrow p\left(\frac{nRT}{p}\right)^{\gamma} = cte \Rightarrow p^{1-\gamma}T^{\gamma} = cte$$

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma} \Rightarrow T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Gas monoatómico: $C_V = \frac{3}{2}R$; $C_p = \frac{5}{2}R$; $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1'67$

$$T_2 = 298\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1'67-1}{1'67}} = 225'8\ K$$

b) Evolución irreversible, $\Delta U = -W$. $\Delta U = n\,C_V(T_2 - T_1)$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{ext}\,dV = p_{ext}\,(V_2 - V_1) = p_2\,n\,R\left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1}\right) = n\,R\left(T_2 - \frac{p_2}{p_1}T_1\right)$$

$$n\,C_V(T_2 - T_1) = -\,n\,R\left(T_2 - \frac{p_2}{p_1}T_1\right) \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{\left(C_V + R\frac{p_2}{p_1}\right)T_1}{C_V + R} = 238'4\ K$$

Notas:

a) La ley de Joule es aplicable sólo a gases ideales.

b) En las expansiones adiabáticas se produce enfriamiento.

c) La temperatura final (T_2) en procesos reversibles (de expansiones adiabáticas) es menor que las asociadas irreversibles (Enfriamiento mayor; se aporta más cantidad de trabajo).

2. Se colocan 10 g de N_2 en un cilindro, a 27 ºC y 2 atm, cerrado mediante un pistón que puede deslizarse sin rozamiento. Se pone en contacto con el medio ambiente que se encuentra a dicha temperatura y a 1 atm de presión hasta que se establece el equilibrio y a continuación se le somete a los siguientes procesos:

a) Se sumerge en un baño de agua e hielo hasta alcanzar el equilibrio.

b) Se le aplica lentamente una fuerza variable (reversible) hasta reducir su volumen a la mitad.

c) Se sujeta el pistón y se extrae el cilindro del baño hasta que adquiera de nuevo el equilibrio térmico con el ambiente.

d) Se deje libre el pistón hasta que adquiera de nuevo el equilibrio termodinámico con el ambiente.

Admitiendo que el N_2 se comporta como un gas ideal:

1º. Dibújese el proceso en el diagrama p-V.

2º. Calcúlese Q, W y ΔU para cada una de las etapas.

[Dato complementario: $P_{at}(N_2) = 14$]

1º . Estados del sistema:

1. Medio ambiente (27 ºC, 1 atm)
2. (0 ºC, 1 atm)
3. (0 ºC, V/2, 2 atm)
4. Medio ambiente (27 ºC, 1 atm)

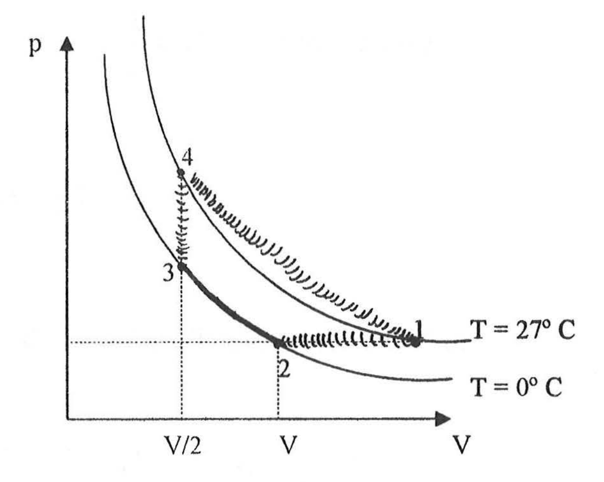
Procesos:

1 → 2 : irreversible

2 → 3 : reversible

3 → 4 : irreversible

4 → 1 : irreversible



2º . Etapa 1 → 2:

Gas ideal:

$$\Delta U = n\,C_V\,\Delta T = \frac{m}{M}C_v\,\Delta T = \frac{10}{28}.5.4'18.(-27) = -201'55\ J$$

Gas biatómico: $C_V = \frac{5}{2}R \approx 5\ \frac{cal}{mol.K}$; $C_p = \frac{7}{2}R \approx 7\ \frac{cal}{mol.K}$

$$W_{12} = p_{ext}(V_2 - V_1) = n\,R\,(T_2 - T_1) = \frac{10}{28}.2.4'18.(-27) = -80'6\ J$$

$$Q_{12} = \Delta U + W = -282'15\ J$$

Etapa 2 → 3:

$$\Delta U = 0 \text{ (proceso isotermo)} \Rightarrow Q = W$$

$$Q = W = \int_{V_2}^{V_3} p\,dV = n R T_2 \ln\frac{V_3}{V_2} = \frac{10}{28}.2.4{,}18.273.\ln\frac{1}{2} = 565\ J$$

Etapa 3 → 4:

$$W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q = n\,C_V\ \Delta T = \frac{10}{28}.5.4'18.27 = 201'55\ J$$

Etapa 4 → 1:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W = p_{ext}(V_1 - V_4) = p_1 n R\left(\frac{T_1}{p_1} - \frac{T_4}{p_4}\right)$$

Para hallar p_4:

$$p_3 V_3 = n R T_3$$

$$p_4 V_3 = n R T_4$$

Por tanto,

$$\frac{p_3}{p_4} = \frac{T_3}{T_4}$$

y sustituyendo:

$$Q = W = n R\left(T_1 - \frac{p_1}{p_3} T_3\right) = \frac{10}{28}.2.4'18\left(300 - \frac{1}{2}273\right) = 488\ J$$

3. Se expansiona adiabáticamente un gas perfecto diatómico desde un volumen de 2 l a presión de 2 atm y temperatura de 300 K hasta que su temperatura final sea la cuarta parte de la inicial. Se pide:
a) Volumen y presión finales.
b) Trabajo y variación de energía interna en la transformación.

a) Gas perfecto diatómico: $\gamma = 1'4$

Estado 1 : $V_1 = 2\ l$, $p_1 = 2$ atm , $T_1 = 300$ K

Transformación adiabática $1 \rightarrow 2 \Rightarrow pV^{\gamma} =$ cte ; $TV^{\gamma-1} =$ cte

Estado 2 : $T_2 = T_1/4 = 75$ K

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad V_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1 = 4^{2'5}.2 = 64\ l$$

Para calcular la presión pueden seguirse dos caminos directos:

1. Ecuación de estado en 2:

$$p_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}\frac{T_2}{V_2} = \frac{2.2}{300}.\frac{75}{64} = \frac{1}{64}$$

2. Ecuación de la transformación:

$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = 2\left(\frac{2}{64}\right)^{1'4} = \frac{1}{64} = 1'5625.10^{-4}\ atm$$

b) *Ley de Joule*: $\Delta U = n\,C_v\,\Delta T$; Gas diatómico: $C_v = 5/2\,R \approx 5$ cal/mol.K

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{2.2}{0'082.300} = 0'1626\ mol$$

$$\Delta U = 0'1626.5.(75 - 300) = -183\ cal$$

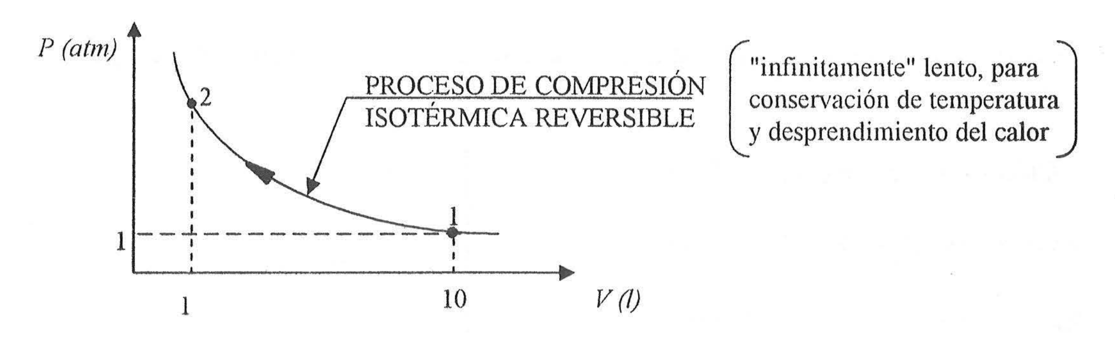
Aplicando el primer principio:

$$\Delta U = Q - W\ ; \quad Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -W \quad \Rightarrow \quad W = 183\ cal$$

El trabajo (positivo) realizado por el sistema se produce a costa de su energía interna.

4. ¿Qué cantidad de calor se desprende al comprimir isotérmicamente por vía reversible 10 l de un gas perfecto a 27 °C y 1 atm de presión hasta reducir su volumen a la décima parte? Y si la presión se hace bruscamente (adiabáticamente) ¿en cuánto se incrementa su temperatura?

1. **Proceso isotérmico** (T = 27 °C)



$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$ (Primer Principio)

$$Q = W = \int_1^2 p\, dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Utilizando la ecuación de estado de los gases perfectos: $p_1V_1 = nRT$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{1\, atm\, .\, 10\, \ell}{0'082\, \frac{atm.\ell}{mol.K}\, .\, 300\, K} = 0'406\, mol$$

$$Q = 0'406\, mol\, .\, 8'314\, \frac{J}{mol.K}\, .\, 300\, K\, .\, \ln 0'1\, .\, \frac{1\, cal}{4'18\, J} = -557'8\, cal \text{ se desprenden}$$

2. **Proceso adiabático**

Q = 0 (Proceso brusco que "no permite" desprendimiento de calor): $TV^{\gamma-1}$ = cte

Hipótesis de gas biatómico: γ = 7/5 = 1'4

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1 = 10^{1'4-1} . 300 = 753'56\, K$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 453'56\, K$$

5. Un mol de un gas ideal monoatómico se calienta a volumen constante desde 300 K a 600 K. Se pide:

a) Determinar el incremento de energía interna, el trabajo realizado y el calor absorbido.

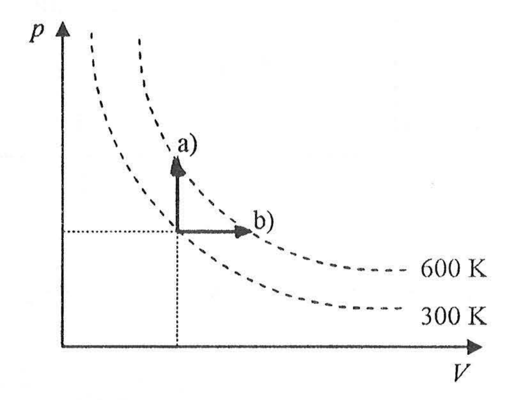
b) Determinar las cantidades de esas formas de energía en el caso de que el gas se caliente de 300 a 600 K a presión constante.

El sistema es un mol de gas ideal monoatómico: $n = 1$; $C_p = 5R/2$; $C_v = 3R/2$.

Estado inicial: p_1, V_1, $T_1 = 300$ K

Estado final a) p_2, V_1, $T_2 = 600$ K

Estado final b): p_1, V_2, $T_2 = 600$ K



a) $W = 0$ (proceso isóstero, $V =$ cte)

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U = n\, C_v\, \Delta T = 1.1'5.8'314.300 = 3741'3\ J = 894\ cal$$

b) La energí a interna es una función de estado que, para los gases ideales, depende sólo de la temperatura del estado correspondiente -ley de Joule-. Por tanto,

$$\Delta U = 894\ cal$$

Por tratarse de un proceso isóbaro ($P =$ cte):

$$W = p\,(V'_2 - V_1) = R\,(T'_2 - T_1) = 8'314.300 = 2494'2\ J = 596\ cal$$

Por el Primer Principio de la Termodinámica:

$$Q = \Delta U + W = 1490\ cal$$

6. Un mol de gas ideal biatómico, a partir de un estado inicial a 1 atm y 27 ºC, realiza el siguiente ciclo:
1º. Se calienta a volumen constante hasta duplicar su temperatura absoluta.
2º. A continuación se expansiona adiabáticamente hasta la presión inicial, y
3º. Se cierra el ciclo mediante un proceso isobárico.
Determinar:
a) Las condiciones de presión, volumen y temperatura en cada uno de los puntos extremos de los procesos.
b) El trabajo realizado en el ciclo.

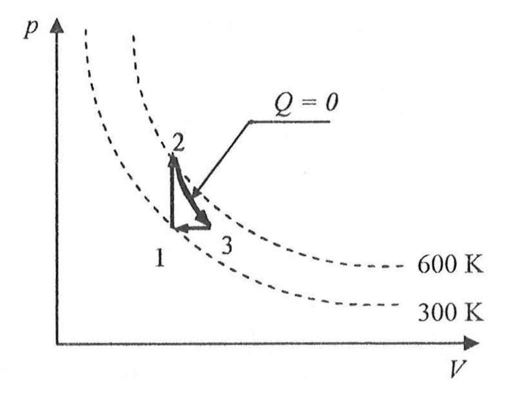
Gas ideal biatómico: $C_p = 7R/2$, $C_v = 5R/2$, $\gamma = 7/5 = 1'4$; $n = 1$

a) $P_1 = 1$ atm, $T_1 = 300$ K

$$V_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{0'082.300}{1} = 24'6\,l$$

$V_2 = 24'6\,l,\ T_2 = 600\,k$

$$p_2 = \frac{0'082.600}{24'6} = 2\,atm$$



$$p_2 V_2^{\gamma} = p_3 V_3^{\gamma} \quad ; \quad p_2 = 2\,atm \quad ; \quad V_2 = 24'6\,l \quad ; \quad p_3 = 1\,atm$$

$$V_3 = \sqrt[\gamma]{\frac{p_2}{p_3}}\,V_2 = \sqrt[1'4]{\frac{2}{1}}\,24'6 = 40'36\,l$$

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{R} = \frac{1.40'36}{0'082} = 492'2\,K$$

b) $$W = \oint_{1231} p\,dV = \int_1^2 p\,dV + \int_2^3 p\,dV + \int_3^1 p\,dV = W_{23} + W_{31}$$

$$W_{23} = W_{ad} = \frac{1}{\gamma - 1}(p_2V_2 - p_3V_3) = \frac{1}{1'4-1}(2.24'6 - 1.40'36) = 22'1 \; atm.l$$

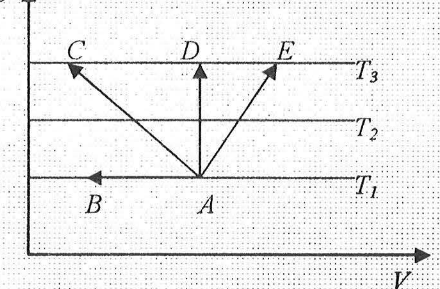
$$W_{31} = W_{isob} = p\,(V_1 - V_3) = 1.(24'6 - 40'36) = -15'76 \; atm.l$$

$$W = 22'1 - 15'76 = 6'34 \; atm.l = 6'34.1'013.10^5 \frac{N}{m^2}.10^{-3} \; m^3 = 642 \; J$$

7. Se consideran las transformaciones de la figura correspondientes a un gas perfecto. Si el estado inicial es A y X puede ser B, C, D ó E, determinar para cuál se cumple:

1º . Que $\int_A^X dQ = U_X - U_A$

2º . Que $\int_A^X dQ = W_A^X$



Gas perfecto o ideal: $\Delta U = n\,C_v\,T$

Primer Principio: $\Delta U = Q - W$

Las isotermas son rectas horizontales en el diagrama *U-V* para gases ideales

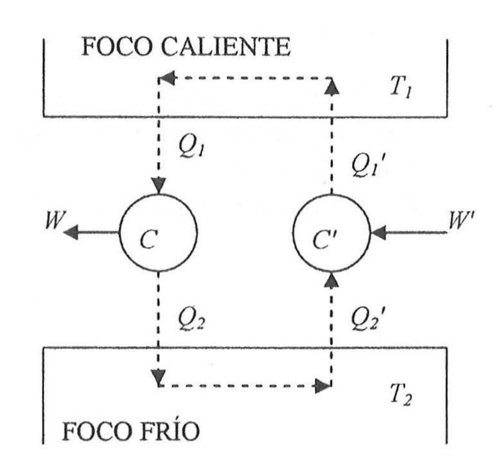
1º . $\Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow$ proceso *AD*

2º . $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow$ proceso *AB*

2. SEGUNDO PRINCIPIO: CICLOS DE CARNOT

8. Demuéstrese el teorema de Carnot, cualquiera que sea la naturaleza del sistema, a partir del Segundo Principio de la Termodinámica.

Se consideran dos máquinas de Carnot C y C' trabajando entre las mismas fuentes térmicas con substancias distintas.



Si se hace funcionar una de ellas, por ejemplo la C', como máquina frigorífica de tal forma que el calor cedido al foco caliente sea igual al absorbido por la máquina C:

$$Q_1 = Q'_1$$

y el rendimiento de ambas fuera distinto, tal como

$$\eta = \eta'$$

resultaría:

$$\frac{W}{Q_1} > \frac{W'}{Q_1'} \Rightarrow W - W' > 0$$

y el sistema acoplado formaría una máquina térmica que intercambiaría calor con un solo foco produciendo trabajo (móvil perpetuo de segunda especie) lo que está en contradicción con el 2° principio.

Si se invirtiera el sentido siendo C la frigorífica y C' el motor, suponiendo $\eta' > \eta$ se demostraría análogamente la imposibilidad. Por tanto:

$$\eta = \eta'$$

9. Se denomina Ciclo de Carnot al proceso cíclico integrado por dos tramos isotermos y dos adiabáticos: en primer lugar el sistema experimenta una expansión isoterma a la temperatura T_1, seguida de una expansión adiabática; de una compresión isoterma a la temperatura T_2, y, finalmente, de una compresión adiabática hasta el estado inicial. Las isotermas corresponden al foco caliente (caldera, horno...), T_1 y del foco frío (condensador, refrigerante...), T_2.

Denominando a, b, c y d los cuatro extremos del ciclo y por V_a, p_a, T_a... las variables termodinámicas en cada uno de ellos, se pide:

1. Dibujar en el diagrama de Clapeyron el ciclo de Carnot.

2. Utilizando las ecuaciones de cada transformación, demostrar que

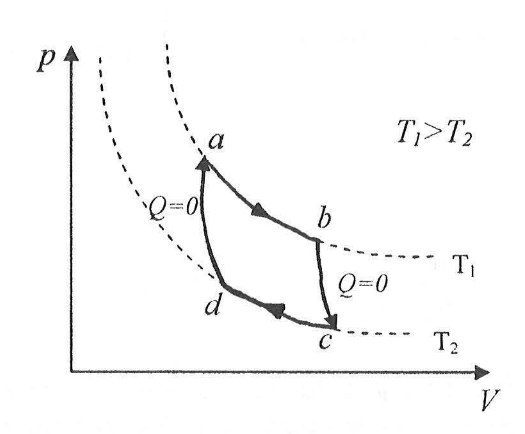
$$\frac{V_b}{V_a}=\frac{V_c}{V_d}$$

3. Cantidad de calor Q_1 absorbida por el foco caliente durante la expansión isoterma a la temperatura T_1 y la cedida Q_2 al foco frío durante la compresión isoterma a la temperatura T_2.

4. Demostrar las siguientes relaciones:

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2} \quad ; \quad \eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

1.



2. a → b : $pV = cte \Rightarrow p_aV_a = p_bV_b$ (1)

b → c : $pV^{\gamma} = cte \Rightarrow p_bV_b^{\gamma} = p_cV_c^{\gamma}$ (2)

c → d : $pV = cte \Rightarrow p_cV_c = p_dV_d$ (3)

d → a : $pV^{\gamma} = cte \Rightarrow P_dV_d^{\gamma} = p_aV_a^{\gamma}$ (4)

Multiplicando miembro a miembro las ecuaciones (1), (2), (3), (4), resulta:

$$p_a\, p_b\, p_c\, p_d\, V_a V_b^{\gamma} V_c V_d^{\gamma} = p_b\, p_c\, p_d\, p_a V_b V_c^{\gamma} V_d V_a^{\gamma}$$

$$V_b^{\gamma-1} V_d^{\gamma-1} = V_a^{\gamma-1} V_c^{\gamma-1}$$

Por tanto:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

3º . $T = cte \Rightarrow \Delta U = 0$

Por el primer principio:

$$Q = W = \int_1^2 p\, dV$$

$$Q_1 = \int_a^b p\, dV = \int_a^b nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} > 0; \quad \textit{calor absorbido}$$

$$Q_2 = \int_c^d p\, dV = \int_c^d nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} < 0\,; \quad \textit{calor cedido}$$

4º . Para que Q_2 sea positivo: $Q_2 = nRT_2 \ln \dfrac{V_c}{V_d}$

$$\frac{Q_1(absorbido)}{Q_2(cedido)} = \frac{T_1 \ln\left(\dfrac{V_b}{V_a}\right)}{T_2 \ln\left(\dfrac{V_c}{V_d}\right)} = (\text{por } 2^{o} \text{ Principio}) = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{área rayada}}{Q_1}$$

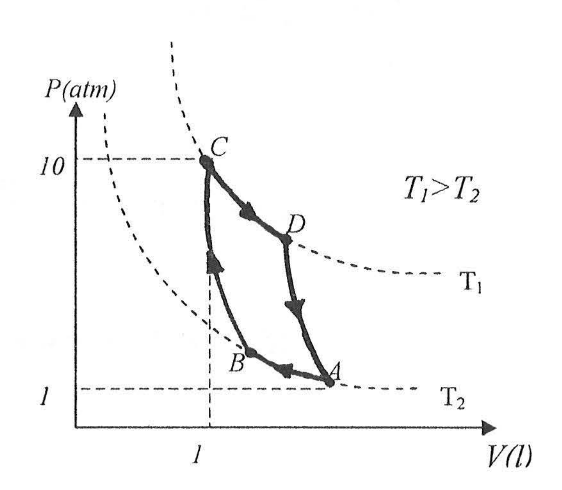
Aplicando el primer principio al Ciclo de Carnot, $\Delta U = 0$, y el calor neto absorbido por el sistema es igual al trabajo realizado:

$$Q = Q_1 - Q_2 = W$$

$$\boxed{\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

10. Un ciclo de Carnot de un gas ideal diatómico conecta dos estados extremos caracterizados por las condiciones siguientes:
A : p_A = 1 atm; T_A = 20°C.
C : p_C = 10 atm; T_C = 250°C ; V_C = 1 l
siendo T_a y T_c las temperaturas de las fuentes fría y caliente, respectivamente. Se pide:
a) Determinar las coordenadas termodinámicas de los puntos B y D del ciclo.
b) Calcular las cantidades de calor Q_1 y Q_2 intercambiadas en el ciclo, así como el trabajo producido y el rendimiento del ciclo.

El sistema (nº de moles de un gas ideal diatómico) queda caracterizado por la aplicación de la ecuación de estado al punto *C*:



$$p_C V_C = nRT_C$$

$$n = \frac{10 . 1}{0'082 . 523} = 0'233\,mol$$

El volumen en el estado *A*:

$$p_A V_A = nRT_A$$

$$V_A = \frac{nRT_A}{p_A} = \frac{0'233 . 0'082 . 293}{1} = 5'6\ l$$

El punto queda determinado por:

a) Isoterma que pasa por *A*:

$$p_B V_B = p_A V_A = 1 . 5'6$$

b) Adiabática que pasa por *C*:

$$p_B V_B^{1'4} = p_C V_C^{1'4} = 10 . 1^{1'4}$$

Sistema del que se deduce:

$$V_B^{0'4} = 1'786 \quad \Rightarrow \quad V_B = 4'26\ l$$

$$p_B = \frac{5'6}{4'26} = 1'31\ atm$$

y el punto D, análogamente, por:

a') Isoterma por C:

$$p_D V_D = p_C V_C = 10.1$$

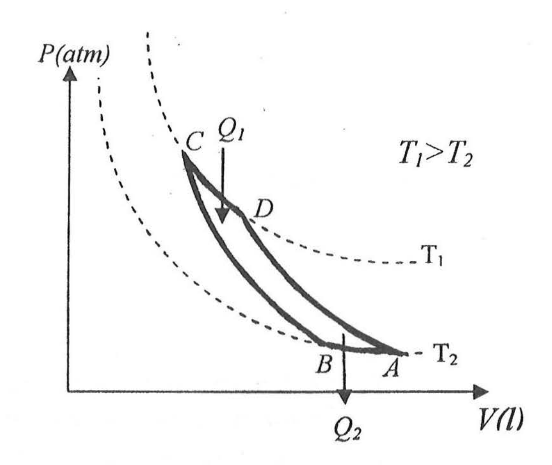
b') Adiabática que pasa por A:

$$p_D V_D^{\gamma} = p_A V_A^{\gamma} = 1.5'6^{1'4} \Rightarrow V_D^{0'4} = 1'115 \Rightarrow V_D = 1'31\ l$$

$$p_D = \frac{10}{1'31} = 7'61\ atm$$

El valor de V_D invita a reconstruir el ciclo gráficamente, dado que $V_D < V_B$.

b) Q_1 (calor absorbido) a T_1. $\Delta U = 0$.



$$Q_1 = W_{CD} = \int_C^D p\, dV = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$Q_1 = 0'233.0'082.523\ \ln \frac{1'31}{1} = 273\ J$$

Q_2 (calor cedido) a T_2. $\Delta U = 0$.

$$Q_2 = W_{AB} = \int_A^B p\, dV = nRT_2\ \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$Q_2 = 0'233.0'082.293.\ \ln \frac{5'6}{4'26} = 155\ J$$

Como es un ciclo cerrado, por el primer principio:

$$\Delta U = 0 = Q - W \Rightarrow W = Q = Q_1 - Q_2 = 273 - 155 = 118\ J$$

Por tanto, el rendimiento es:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{118}{273} = 0'43 \quad (43\%)$$

11. Un motor térmico funciona mediante un ciclo de Carnot reversible entre temperaturas $T_1 = 200\ ^oC$ (hogar) y $T_2 = 20^oC$ (refrigerante). El hogar comunica al sistema 60 kcal por minuto. Calcúlese la potencia del motor en caballos de vapor.

Datos del problema: $T_1 = 473$ K, $T_2 = 293$ K.

Rendimiento del motor: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{293}{473} = 0'38 = \frac{W}{Q_{abs}}$

El calor absorbido es el suministrado por el hogar: 60 kcal/min = 1000 cal/s, y el trabajo desarrollado por el motor por segundo (la potencia) será:

$$W^* = \eta Q^*_{abs} = 0'38 . 1000 = 380\ cal/s$$

$$P = 380\ cal/s . 4'184\ J/cal = 1590\ W$$

Como 1 CV = 735 W:

$$P = \frac{1590}{735} \approx 2'2\ CV$$

12. Obténgase la relación entre el rendimiento η de una máquina térmica que opera según un ciclo de Carnot reversible y la eficiencia E de la correspondiente máquina frigorífica ideal operando en sentido contrario entre las mismas temperaturas.

$$E = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{\frac{Q_2}{Q_1}}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

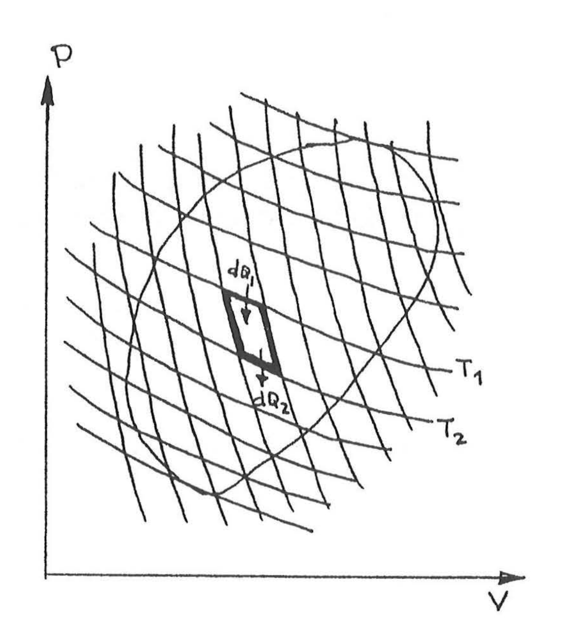
De las que se deduce:

$$E = \frac{1 - \eta}{\eta} \quad \Rightarrow \quad \eta E = 1 - \eta \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = \frac{1}{1 + E}}$$

Las máquinas térmicas que admiten funcionar como refrigeradores a expensas de un trabajo exterior son tales que si el rendimiento es alto, su coeficiente de eficacia (efecto refrigerador o frigorífico) es reducido, y recíprocamente.

13. a) Demuéstrese que por descomposición de cualquier ciclo reversible en una serie de ciclos de Carnot elementales y paso al límite se obtiene la desigualdad de Clausius.
b) Comparando con el de Carnot el rendimiento de un ciclo irreversible entre dos focos a las mismas temperaturas y posterior ampliación a un ciclo con un número infinito de focos, dedúzcase la desigualdad de Clausius para procesos irreversibles.

a) Sea el ciclo reversible de la figura que mediante una red de isotermas y adiabáticas puede descomponerse en un conjunto de ciclos de Carnot.



Para cada uno de estos puede escribirse:

$$\frac{dQ_1}{T_1}+\frac{dQ_2}{T_2}=0$$

y para todos los ciclos de Carnot en que se ha descompuesto el ciclo se tiene:

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i}=0$$

extendida la suma exclusivamente al contorno ya que cada término $\frac{dQ_i}{T_i}$ correspondiente a una isoterma de los ciclos de Carnot internos se anula con el valor opuesto que le corresponde al ciclo contiguo.

Haciendo crecer indefinidamente el número de ciclos de Carnot reduciendo la separación entre cada dos isotermas y cada dos adiabáticas, por paso al límite se cumplirá:

$$\oint \frac{dQ_R}{T}=0 \quad ; \textit{ Igualdad de Clausius}$$

b) Sea η_1 el rendimiento de una máquina térmica cuya substancia de trabajo realiza un ciclo irreversible entre las temperaturas T_1 del foco caliente y T_2 del foco frío. Se verifica (toda irreversibilidad acarrea una pérdida de rendimiento):

$$\eta_1=1-\frac{Q_2}{Q_1}<1-\frac{T_2}{T_1}=\eta \quad \textit{(ciclo de Carnot reversible)}\ Q_1,Q_2>0$$

De todo ello se deduce:

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}>0\,;\ \textit{o bien con sus signos}\ \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0$$

y si se trata de un ciclo con n focos:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}<0$$

Finalmente, si el número de focos se hace infinito, el sumatorio se convierte en integral, y, siendo Q_1 la cantidad de calor intercambiada con cada foco elemental:

$$\oint\frac{dQ_1}{T}<0\,;\quad \textit{desigualdad de Clausius}$$

El conjunto de las dos condiciones se resume en:

$$\oint\frac{dQ}{T}\leq 0$$

3. SEGUNDO PRINCIPIO: ENTROPÍ A

14. Obtener las expresiones de las variaciones de entropía de un gas ideal utilizando como variables de estado independientes (V,T), (p,T) y (p,V) respectivamente.

a) Expresión en función de V y T

Primer Principio: $dQ = dU + p\,dV$

Segundo Principio: $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow T\,dS = dQ$

$$T\,dS = dU + p\,dV = n\,C_V\,dT + \frac{nRT}{V}dV \qquad (1)$$

$$dS = n\,C_V\frac{dT}{T} + n\,R\frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = n\,C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + n\,R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

b) Expresión en función de p y T

$$V = \frac{nRT}{p}\ ;\quad dV = \frac{nR}{p}dT - \frac{nRT}{p^2}dp\ ;\quad \frac{dV}{V} = \frac{dT}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

En (1): $$dS = n\,C_V\frac{dT}{T} + n\,R\left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}\right) = n\,C_p\frac{dT}{T} - n\,R\frac{dp}{p}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = n\,C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

c) Expresión en función de p y V

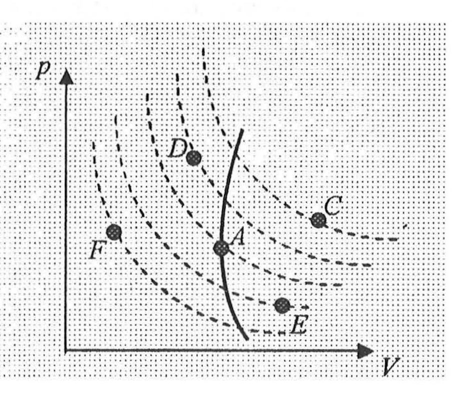
$$T = \frac{pV}{nR};\ dT = \frac{1}{nR}(p\,dV + V\,dp)$$

En (1):

$$dS = n\,C_V\frac{1}{nRT}(pdV + Vdp) + nR\frac{dV}{V} = n\,(C_V + R)\frac{dV}{V} + n\,C_V\frac{dp}{p}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = n\,C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n\,C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

15. En el esquema adjunto, las líneas de trazos representan las isotermas de un gas ideal, y la línea continua es "la" adiabática que pasa por A. ¿Se puede acceder adiabáticamente a los estados C, D, E y F desde el A? Dibújese la región inaccesible adiabáticamente desde el estado A.



a) Reversiblemente sólo pueden efectuarse procesos a lo largo de la adiabática, cuyos puntos representan los posibles nuevos estados.

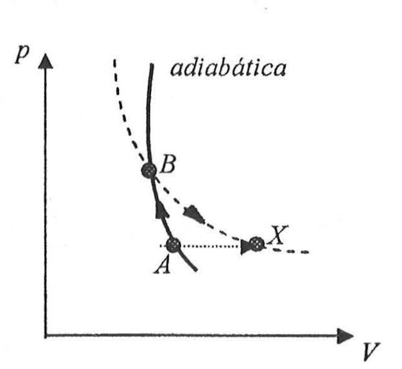
b) Irreversiblemente pueden efectuarse procesos adiabáticos desde A hacia otros estados no representados por "la" adiabática.

Dado que S es función de estado y que $\Delta S_{AX} > 0$, siendo X = C, D, E, F, para hallar S puede seguirse cualquier proceso.

Sustituyendo el proceso irreversible AX por la sucesión de procesos reversibles AB, BX se obtiene:

$$AB_{ad.rev} \Rightarrow \Delta\, S_{AB} = 0$$

$$\Delta\, S_{AX} = \Delta\, S_{AB} + \Delta\, S_{BX} = nR \ln\left(\frac{V_X}{V_B}\right) > 0$$





Si $V_x > V_B$, ya que BX es isotermo.

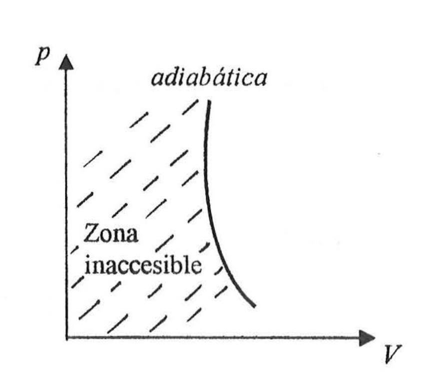
En gases ideales se tiene:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En resumen:

C, E : accesibles

D, F : inaccesibles



16. a) 1 kg de agua a 20ºC se coloca en contacto térmico con un baño calorífico a 80ºC. ¿Cuál es el cambio de la entropía del sistema global (agua más baño calorífico) cuando se ha restablecido el equilibrio?.
b) Si se calienta agua a 20ºC mediante contactos sucesivos con baños caloríficos a 50 y 80ºC (y se espera, en cada ocasión, hasta que se alcanza el equilibrio) ¿Cuál sería el cambio de entropía del sistema total?.
c) ¿Qué ocurre si se aumenta progresivamente el número de baños caloríficos con los que se establece el contacto térmico descrito?

a) $dS = \frac{dQ}{T}$. $T_{eq} = 80\ ºC = 353\ K$

1. Para el cuerpo (agua): $dQ = m\,c\,dT \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m\,c\,dT}{T}$

$$\Delta S_{ag} = \int_1^2 m\,c\frac{dT}{T} = m\,c\ln\frac{T_2}{T_1} = 10^3\cdot 4{,}18\cdot\ln\frac{353{,}15}{293{,}15} = 778{,}35\,\frac{J}{K}$$

2. Para el baño:

$$\Delta S_b = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q_{baño}}{T_2} = \frac{-Q_{agua}}{T_2} = -\frac{mc(T_2 - T_1)}{T_2} = -\frac{10^3\cdot 4{,}18\cdot 60}{353{,}15} = -710{,}18\,\frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_{ag} + \Delta S_b = 68{,}17\,\frac{J}{K} > 0 \Rightarrow \textit{proceso irreversible}$$

b)

1. $$\Delta S_{ag} = mc\left(\ln\frac{T_3}{T_1} + \ln\frac{T_2}{T_3}\right) = mc\ln\frac{T_2}{T_1} = 778{,}35\,\frac{J}{K}$$

El cuerpo pasa del estado 1 al estado 2 como en a).

2. $\Delta S_b = \Delta S_{13} + \Delta S_{32}$

$$\Delta S_b = -\frac{m\,c(T_3 - T_1)}{T_3} - \frac{m\,c(T_2 - T_3)}{T_2} = -\frac{10^3\cdot 4{,}18\cdot 30}{323{,}15} - \frac{10^3\cdot 4{,}18\cdot 30}{353{,}15} = -743{,}15\,\frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_{ag} + \Delta S_b = 35{,}20\,\frac{J}{K} > 0;\ \textit{proceso irreversible}$$

c) Cuantos más contactos sucesivos con baños caloríficos de temperaturas intermedias crecientes... menos irreversibilidad... y en el límite:

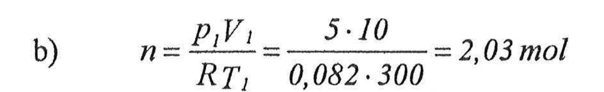
$$\Delta S_{sist} \rightarrow (\Delta S_{rev} \rightarrow)\ 0$$

17. Un gas perfecto realiza una transformación isoterma desde un volumen de 10 l y presión de 5 atm, a la temperatura de 300 K, hasta que su volumen se reduce a la mitad. Se pide:
a) Presión final del gas.
b) Número de moles.
c) Trabajo y calor en la transformación.
d) Variación de entropía en la transformación

a) $T = cte \Rightarrow p_1V_1 = p_2V_2$

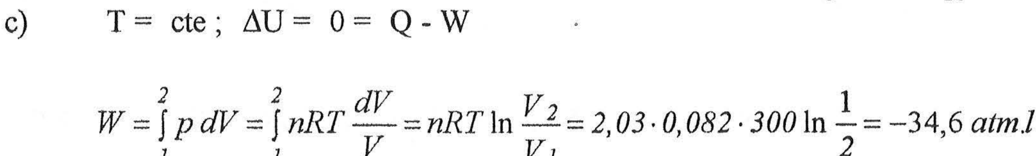
$$p_2 = \frac{p_1V_1}{V_2} = \frac{5 \cdot 10}{5} = 10\ atm$$

b)



$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{5 \cdot 10}{0,082 \cdot 300} = 2,03\ mol$$

c) T = cte ; ΔU = 0 = Q - W



$$W = \int_1^2 p\,dV = \int_1^2 nRT\frac{dV}{V} = nRT \ln\frac{V_2}{V_1} = 2,03 \cdot 0,082 \cdot 300 \ln\frac{1}{2} = -34,6\ atm.l$$

$$W = -34,6\ atm \cdot l\left(\frac{24,22\ cal}{atm \cdot l}\right) = -838\ cal \cdot \left(4,18\frac{J}{cal}\right) = -3502,84\ J$$

Las cantidades de trabajo y de calor son ambas negativas ya que comprimir el gas implica trabajo realizado **contra** el sistema y éste debe ceder calor al ambiente para que la temperatura permanezca constante.

d)

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} = \frac{-838}{300} = -2,8\frac{cal}{K} = -11,7\frac{J}{K}\ (Clausius)$$

18. Determínese la variación de entropía del Universo en los siguientes procesos irreversibles:
a) Calentamiento irreversible de un cuerpo.
b) Expansión de Joule de un gas ideal.
c) Mezcla irreversible, a presión constante, de dos líquidos a distinta temperatura en un recinto aislado.
d) Flujo de calor de un cuerpo caliente hacia otro frío en un recinto aislado.

a) Un cuerpo de masa m y calor específico c a la temperatura inicial T_1 se pone en contacto con un foco a temperatura constante T_2, siendo $T_2 > T_1$. El proceso es irreversible y la temperatura final del cuerpo es T_2.

$$\Delta S_{cuerpo} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{m\,c\,dT}{T} = m\,c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

La temperatura del foco permanece constante:

$$\Delta S_{foco} = \frac{-Q}{T_2} = \frac{-m\,c\,(T_2 - T_1)}{T_2} = m\,c\,\frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

La variación de entropía del Universo es:

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{cuerpo} + \Delta S_{foco} = m\,c\left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1\right) > 0$$

como puede comprobarse desarrollando en serie de Taylor $\ln \frac{T_2}{T_1}$ y efectuando las operaciones.

b) El gas se expansiona isotérmica e irreversiblemente frente al vacío desde el volumen inicial V_1 al final V_2. Imaginando un proceso reversible con los mismos extremos (isotérmico)

$$\Delta S_{gas} = n\,R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Respecto de los alrededores del sistema: $W = 0$, $\Delta U = 0$, $Q = 0$. El proceso es adiabático (e isentrópico).

$$\Delta S_{aire} = 0$$

Por tanto:

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{aire} = n\,R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

c) Sean dos líquidos, (m_1, c_1) y (m_2, c_2) a temperaturas distintas T_1 y T_2, siendo $T_1 > T_2$, que se mezclan en un recinto aislado, hasta que se alcanza el equilibrio térmico

$$Q_c = Q_a \quad \Rightarrow \quad m_1 c_1 (T_1 - T_0) = m_2 c_2 (T_0 - T_2)$$

a la temperatura

$$T_0 = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Si se consideran cantidades de los líquidos tales que sus capacidades caloríficas iguales; es decir.

$$C = m_1 c_1 = m_2\, c_2 \quad \Rightarrow \quad T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S_1 = \int_1^0 \frac{dQ}{T} = \int_1^0 \frac{C\, dT}{T} = \ln \frac{T_0}{T_1}$$

negativo, ya que $T_0 < T_1$.

$$\Delta S_2 = C \ln \frac{T_0}{T_2}$$

positivo, ya que $T_0 > T_2$.

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_1 - \Delta S_2 = C\left(\ln \frac{T_0}{T_1} + \ln \frac{T_0}{T_2} \right) = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = 2\,C \ln \frac{T_0}{\sqrt{T_1 T_2}} > 0$$

ya que la media aritmética de dos números es siempre mayor que la media geométrica.

d) Sean dos cuerpos 1 y 2 en contacto térmico; dado que $T_1 > T_2$ fluye calor de 1 a 2. Considerando un proceso elemental de transferencia de calor:

$$dS_1 = -\frac{dQ}{T_1}; \qquad dS_2 = +\frac{dQ}{T_2}$$

$$dS_{Univ} = dS_1 + dS_2 = dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Nota: En todos estos ejemplos de procesos irreversibles se ha comprobado que la entropía del Universo aumenta (Principio de crecimiento de la entropía).

19. Un recipiente de 5 litros de paredes térmicamente aislantes y que contiene nitrógeno a 2 atm y 27ºC se comunica mediante una llave de paso con otro recipiente de 2 l, térmicamente aislado, que contiene oxígeno a 6 atm y 27 ºC. Al abrir la llave de paso se mezclan ambos gases. Calcúlese la presión final y la variación de entropía de este proceso irreversible, suponiendo que el N_2 y el O_2 se comportan como gases ideales.

1) Presión final.

a) Estado inicial:

$$V = V_1 + V_2$$

$$p_1 V_1 = n_1 R T$$

$$p_2 V_2 = n_2 R T$$

N_2 V_1 O_2 V_2

b) Mezcla:

$$pV = nRT \Rightarrow p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2) RT = p_1 V_1 + p_2 V_2$$

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{2 \cdot 5 + 6 \cdot 2}{5 + 2} = \frac{22}{7}\ atm$$

2) Variación de entropía del proceso irreversible.

Se imagina un proceso reversible entre los mismos estados extremos del sistema:
a) Proceso reversible que lleve los dos gases al estado de p y T del equilibrio final.
b) Se considera la variación debida a la mezcla.

1ª: Etapa: Variación de entropía para un gas ideal:

$$\Delta S = n\, C_p \left(\ln \frac{T_F}{T_I} - R \ln \frac{p_F}{p_I} \right)$$

donde $T_F = T_I = T$ y existen dos gases. Dado que:

$$n_1 R = \frac{p_1 V_1}{T_1}; \quad n_2 R = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\Delta S_1 = -R\left(n_1 \ln\frac{p}{p_1} + n_2 \ln\frac{p}{p_2}\right) = \frac{1}{T}\left(p_1 V_1 \ln\frac{p}{p_1} + p_2 V_2 \ln\frac{p}{p_2}\right)$$

$$\Delta S_1 = -\frac{1}{300}\left(2\cdot 5 \ln\frac{\frac{22}{7}}{2} + 6\cdot 2 \ln\frac{\frac{22}{7}}{6}\right)\frac{1{,}013\cdot 10^5\cdot 10^{-3}}{4{,}18} = 0{,}264\,\frac{cal}{K}$$

2ª Etapa:

$$\Delta S_2 = -R\sum_i n_i \ln x_i$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{(ley de Dalton)}$$

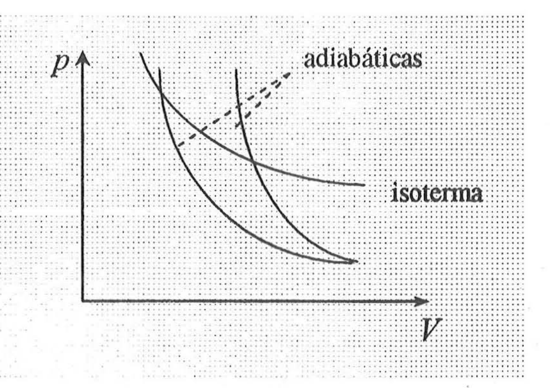
$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\frac{p_i V_i}{RT}}{\frac{pV}{RT}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{p_1 V_1}{T}\ln\frac{p_1 V_1}{pV} - \frac{p_2 V_2}{T}\ln\frac{p_2 V_2}{pV}$$

$$\Delta S_2 = -\frac{-1}{300}\left(2\cdot 5 \ln\frac{2\cdot 5}{\frac{22}{7}\cdot 7}\right)\frac{1{,}013\cdot 10^5\cdot 10^{-3}}{4{,}18} = 1{,}225\,\frac{cal}{K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0{,}264 + 1{,}225 = 1{,}489\,\frac{cal}{K}$$

20. Si dos curvas adiabáticas tuvieran un punto de intersección en un diagrama pV relativo a un gas ideal, se podría completar un ciclo trazando un camino isotérmico entre las dos adiabáticas, como se indica en la figura. Demuéstrese que este ciclo violaría el segundo principio de la Termodinámica.



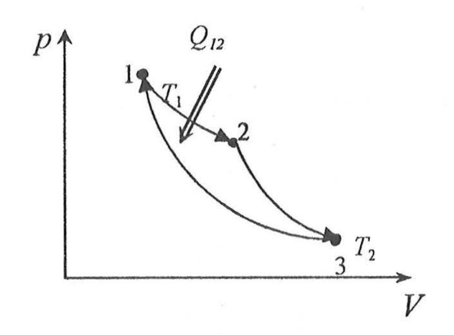
Si ello fuera así, se podría realizar el ciclo de la figura formado por una isoterma y dos adiabáticas.

Etapa 1-2:

$$W_{12} = \int_1^2 p\, dV = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = 0 \Rightarrow$$

$$Q_{12} = W_{12} = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$



Etapa 2-3:

$$Q_{23} = 0 \Rightarrow W_{23} = -\Delta U_{23} = U_2 - U_3 = nC_V(T_1 - T_2)$$

Etapa 3-1:

$$Q_{31} = 0 \Rightarrow W_{31} = -\Delta U_{31} = U_3 - U_1 = n\,C_V(T_2 - T_1)$$

El trabajo desarrollado por el ciclo sería:

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{31} = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + nC_V(T_1 - T_2) + nC_V(T_2 - T_1)$$

$$W = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = Q_{abs}$$

Un motor térmico que funcionara según este hipotético ciclo transformaría todo el calor absorbido en trabajo, en contra del segundo Principio de la Termodinámica (enunciado de Kelvin-Planck). Por tanto, **dos adiabáticas no tiene punto de intersección.**

4. MÁQUINAS TÉRMICAS

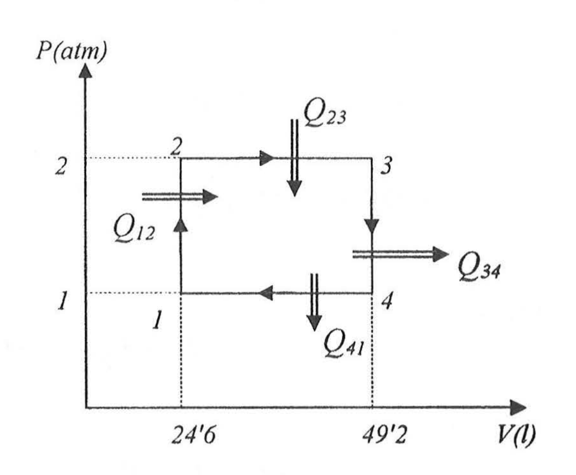
21. Una máquina tiene como substancia de trabajo un mol de un gas ideal monoatómico. El ciclo empieza a $p_1 = 1$ atm y $V_1 = 24'6$ l. El gas se calienta a volumen constante hasta $p_2 = 2$ atm. Luego se expande a presión constante hasta $V_2 = 49'2$ l. A continuación el gas es enfriado a volumen constante hasta que su presión vuelve a ser de 1 atm. Finalmente se comprime a presión constante hasta que alcanza de nuevo su estado original. Considerando todas las etapas reversibles, se pide:

a) Dibujar el ciclo en un diagrama (p, V).

b) Calcular el trabajo realizado, el calor y la variación de energía interna para cada etapa del ciclo.

c) Calcular el rendimiento del ciclo.

a) Se trata de un gas ideal monoatómico:



$$C_v = 3/2\,R;\; C_p = 5/2\,R;\; \gamma = 5/3.$$

$$p_2 V_2 = R\,T_2$$

$$p_1 V_1 = R\,T_1$$

$$R\,(T_2 - T_1) = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

b) **Etapa 1 → 2**:

$$W_{12} = \int_1^2 p\,dV = 0\text{ , ya que } V = cte.$$

$$Q_{12} = \int_1^2 C_v\,dT = C_v(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = 1'5(2.24'6 - 1.24'6)$$

$$Q_{12} = 36'9\ atm.l\ \frac{24'22\ cal}{atm.l} = 894\ cal\ ;\ (Q_{abs})$$

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - W_{12} = 894\ cal.$$

Etapa 2 → 3

Trabajo realizado por el sistema:

$$W_{23} = p\,(V_3 - V_2) = 2\,.\,24'6 = 49'2\ atm.l\ (24'22\ cal/atm.l) = 1192\ cal$$

Calor absorbido por el sistema:

$$Q_{23} = \int_2^3 C_p\,dT = C_p(T_3 - T_2) = \frac{5}{2}R\frac{1}{R}(p_3V_3 - p_2V_2) = 123\ atm.l\left(24'22\frac{cal}{atm.l}\right) = 2979\ cal$$

$$U_3 - U_2 = Q_{23} - W_{23} = 2979 - 1192 = 1787\ cal.$$

Etapa 3 → 4:

$W_{34} = 0$, ya que $V_{34} = cte.$

Calor cedido por el sistema:

$$Q_{34} = C_V(T_4 - T_3) = \frac{3}{2}(p_4V_4 - p_3V_3) = -73'8\ atm.l\left(24'22\frac{cal}{atm.l}\right) = -1787\ cal$$

$$U_4 - U_3 = Q_{34} - W_{34} = -1787\ cal$$

Etapa 4 → 1:

$$W_{41} = p(V_1 - V_2) = 1\,(24'6 - 49'2) = -24'6\ \text{atm.l.}\left(24'22\frac{\text{cal}}{\text{atm.l}}\right) = -596\ \text{cal}$$

Calor cedido por el sistema:

$$Q_{41} = C_p(T_1 - T_4) = 2'5\,(p_1V_1 - p_4V_4) = 2'5.1.(24'6 - 49'2) = -1490\ cal$$

$$U_1 - U_4 = Q_{41} - W_{41} = -1490 + 596 = -894\ cal$$

Ciclo completo:

$$Q_{neto} = 894 + 2979 - 1787 - 114 = 596\ cal$$

$$W = 596\ cal$$

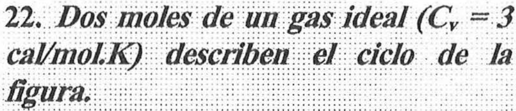
$$\Delta U = 0$$

c) El rendimiento es la relación entre el trabajo desarrollado y el calor absorbido.

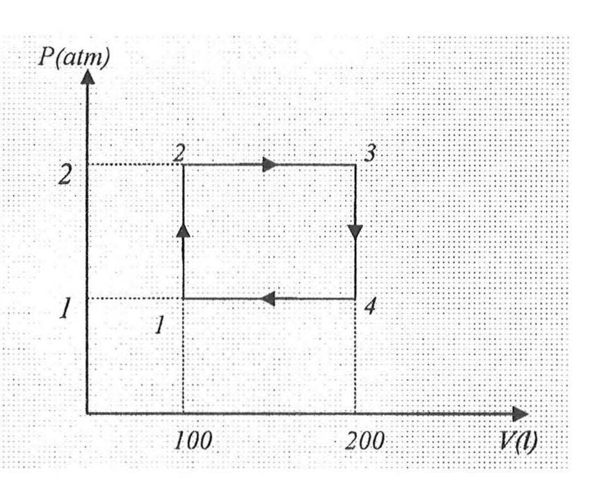
$$Q_{abs} = 894 + 2979 = 3873 \ cal$$

$$W = 596 \ cal$$

$$\eta = \frac{W}{Q_{abs}} = \frac{596}{3873} = 0'154 \quad ; \quad \eta = 15'4\,\%$$



22. *Dos moles de un gas ideal ($C_v = 3$ cal/mol.K) describen el ciclo de la figura.*
a) Determínese la temperatura de cada vértice.
b) Calcúlese el trabajo, el calor, la variación de energía interna y la variación de entropía correspondientes a cada una de las líneas que constituyen el ciclo total.
c) Determínese el rendimiento del ciclo.



a) Ecuación de estado de los gases ideales:

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{1.100}{2.0'082} = 609 \ K$$

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = nR = \frac{p_1 V_1}{T_1} \quad \Rightarrow \quad T_i = \frac{p_i V_i}{p_1 V_1} T_1$$

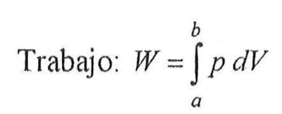
$$T_2 = \frac{2.100}{1.100} 609 = 1218 \ K$$

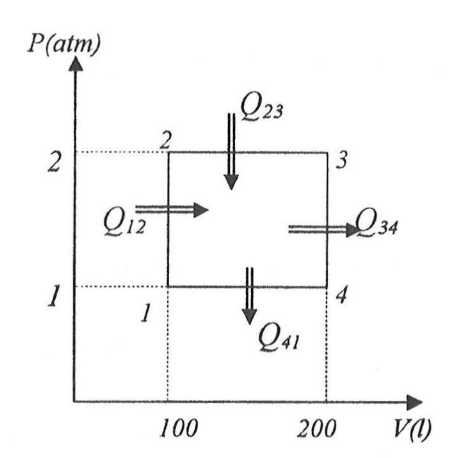
$$T_3 = \frac{2.200}{1.100} 609 = 2436 \ K \quad y \quad T_4 = \frac{1.200}{1.100} 609 = 1218 \ K$$

b) Primer principio: $\Delta U = Q - W$

Intercambios de calor: $Q_v = n\, C_V\, \Delta T$; $Q_p = n\, C_p\, \Delta T$

Ley de Joule de los gases ideales: $\Delta U = n\, C_V\, \Delta T$


Trabajo: $W = \int_a^b p\, dV$



Variación de entropí a: $\Delta S = \int_a^b \frac{dQ}{T}$

Etapa 1 → 2: Proceso isocoro. $W_{12} = 0$

$$\Delta U_{12} = Q_{12} = \int_1^2 n C_V dT = n C_V (T_2 - T_1) = 2\,.\,3\,.\,609 = 3654\ cal = 15288\ J$$

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{n C_V dT}{T} = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 2\,.\,3\,.\ln \frac{1218}{609} = 4'16 \frac{cal}{K} = 1'74 \frac{J}{K}$$

Etapa 2 → 3: Proceso isobaro

$$W_{23} = p(V_3 - V_2) = 2(200 - 100) = 200\ atm.l \left(101'3 \frac{J}{atm.l} \right) = 20260\ J$$

$$Q_{23} = \int_2^3 n C_p dT = n C_p (T_3 - T_2) = 2.5\,(2436 - 1218) = 12180\ cal = 50961\ J$$

ya que $C_p = C_V + R \approx 3 + 2 = 5 \frac{cal}{mol.K}$

$$\Delta U_{23} = U_3 - U_2 = Q_{23} - W_{23} = 50961 - 20260 = 30701\ J$$

$$\Delta S_{23} = \int_2^3 \frac{dQ}{T} = \int_2^3 nC_p \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_3}{T_2} = 2.5 \ln 2 = 6'93 \frac{cal}{K} = 29 \frac{J}{K}$$

Etapa 3 → 4 Proceso isocoro: $W_{34} = 0$

$$Q_{34} = n\, C_V (T_4 - T_3) = 2.3.(1218 - 2436) = -7308\ cal = -30576\ J = U_4 - U_3 = \Delta U_{34}$$

$$\Delta S_{34} = n\, C_V \ln \frac{T_4}{T_3} = -n\, C_V \ln \frac{T_3}{T_4} = -2.3.\ln \frac{2436}{1218} = -4'16 \frac{cal}{K} = -17'4 \frac{J}{K}$$

Etapa 4 → 1: Proceso isobaro: $p = cte$

$$W_{41} = p(V_1 - V_2) = 1.\ (100 - 200) = -100\ atm.l = -10130\ J$$

$$Q_{41} = \int_4^1 n\, C_p\, dT = n\, C_p (T_1 - T_4) = -2.5(1218 - 609) = -6090\ cal = -25480\ J$$

$$\Delta U_{41} = U_1 - U_4 = Q_{41} - W_{41} = -25480 + 10130 = -15350\ J$$

$$\Delta S_{41} = S_1 - S_4 = nC_p \ln \frac{T_1}{T_4} = -2.5.\ln \frac{1218}{609} = -6'93 \frac{cal}{K} = -29 \frac{J}{K}$$

Ciclo completo:

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = 10130\ J$$

$$Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = 10193\ J$$

(Deberían ser iguales, la diferencia es debida al redondeo de los decimales)

$$\Delta U_{12341} = Q - W = 0$$

$$\Delta S_{12341} = 0$$

Nota: Consecuencia de que U y S son funciones de estado.

c) Rendimiento:

$$\eta = \frac{W}{Q_{abs}} = \frac{10130}{15288 + 50961} = \frac{10130}{66249} = 0'153 \quad \Rightarrow \quad \eta = 15'3\%$$

23. *Hállese el trabajo máximo que se puede obtener de una kilocaloría en una máquina térmica que funciona entre las temperaturas de 120°C y 20°C.*

El trabajo máximo corresponde al ciclo de Carnot entre las dos temperaturas dadas.

$$\eta = \frac{W}{Q_1}, \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$W = \eta Q_1 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 = \left(1 - \frac{293}{393}\right) Q_1$$

$$W = 0'25 . 1000 . 4'18 \approx 1050 \, J$$

$T_1 = 393$ °C

Q_1

W

Q_2

$T_2 = 293$ °C

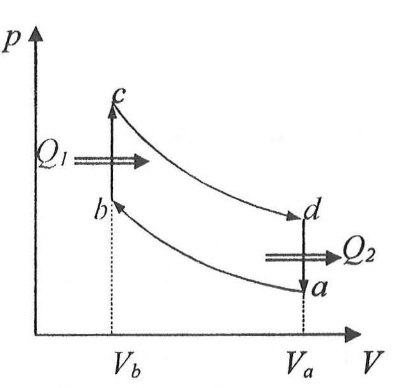
24. Demuéstrese que el rendimiento de un ciclo de Otto es igual a $1 - r^{1-\gamma}$. ¿Qué rendimiento máximo podría tener un motor de explosión con una relación de compresión 9?

1) a → b. Adiabática : $p_a V_a^\gamma = p_b V_b^\gamma$ (1)

b → c. Isocora: $\dfrac{p_b}{T_b} = \dfrac{p_c}{T_c}$ (2)

c → d. Adiabática: $p_c V_b^\gamma = p_d V_a^\gamma$ (3)

d → a. Isocora: $\dfrac{p_d}{T_d} = \dfrac{p_a}{T_a}$ (4)



$$De \ (1) \ y \ (3) \Rightarrow \quad p_a p_c = p_b p_d \ ; \quad \frac{p_a}{p_d} = \frac{p_b}{p_c}$$

$$De \ (2) \ y \ (4) \Rightarrow \quad \frac{p_a}{p_d} = \frac{T_a}{T_d} \ ; \quad \frac{p_b}{p_c} = \frac{T_b}{T_c}$$

En consecuencia, en un ciclo de Otto se cumple:

$$\frac{p_a}{p_d} = \frac{p_b}{p_c} = \frac{T_a}{T_d} = \frac{T_b}{T_c} \quad ; \quad \frac{T_a}{T_b} = \frac{T_d}{T_c} = \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$$

En las transformaciones adiabáticas:

$$TV^{\gamma-1} = cte. \quad \Rightarrow \quad \frac{T_b}{T_a} = \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\gamma-1} = r^{\gamma-1} \ ,$$

siendo la *relación de compresión:*

$$\boxed{r = \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}}$$

Por otra parte:

Calor absorbido: $Q_1 = n\, C_v\, (T_c - T_b)$

Calor cedido: $Q_2 = n\, C_v\, (T_d - T_a)$

considerando ambos positivos.

Aplicando el primer principio a un ciclo:

$$Q - W = 0 \rightarrow W = Q = Q_1 - Q_2$$

En consecuencia:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_a}{T_b} = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} = 1 - r^{1-\gamma}$$

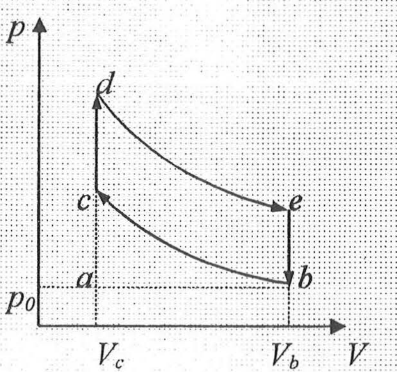
Nota: El rendimiento de un ciclo de Carnot que operase entre las temperaturas T_c, máxima, y T_a mínima, de este ciclo de Otto sería:

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_c} > \eta_{otto} \quad \left(\eta_{otto} = 1 - \frac{T_a}{T_b}\ ;\ T_c > T_b\right)$$

2) Para $r = 9$: $\eta = 1 - 9^{-0'4} = 0'58$ ó 58 %. Sería máximo, ya que el proceso se ha considerado reversible y en la práctica sería irreversible.

25. El comportamiento de un motor de gasolina se puede aproximar al ciclo ideal de la figura (ciclo de Otto) cuyas etapas se describen a continuación:

nº	etapa	acción
1	$a \rightarrow b$	entrada de aire a p = cte.
2	$b \rightarrow c$	compresión adiabática hasta V_c.
3	$c \rightarrow d$	calentamiento isocoro.
4	$d \rightarrow e$	expansión adiabática hasta V_b.
5	$e \rightarrow b$	enfriamiento isocoro hasta p_o.
6	$b \rightarrow a$	salida del gas a presión constante.



Se pide:

1º. Calcular las cantidades de calor asociadas a los procesos isocoros.

2º. Demostrar que el rendimiento puede expresarse de la forma: $\eta = 1 - \dfrac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$

donde T_b, T_c, T_d, T_e, son las temperaturas respectivas de los estados b, c, d, e.

3º. Utilizando la ecuación de los procesos adiabáticos, demostrar que: $\eta = 1 - \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

donde $V_1 = V_c = V_d$ y $V_2 = V_b = V_e$.

4º. Calcular el rendimiento del ciclo para una relación de compresión $r = 8$ ($r = V_2/V_1$) siendo $\gamma = 1'5$.

5º. Explicar por qué el rendimiento de un motor de gasolina puede ser mucho menor que el calculado anteriormente.

1º. Calor absorbido en la etapa c $\rightarrow$ d (calentamiento): $Q_{cd} = n\,C_v\,(T_d - T_c)$

Calor cedido en la etapa e $\rightarrow$ b (enfriamiento): $Q_{eb} = n\,C_v\,(T_e - T_b)$

Ambos considerados positivos.

El balance de calor en el ciclo (calor neto) es: $Q = Q_{cd} - Q_{eb}$

Por el primer principio, $\Delta U = 0 \;\Rightarrow\; Q = W$

2º . Rendimiento:

$$\eta = \frac{W}{Q_{abs}} = \frac{Q}{Q_{abs}} = \frac{Q_{cd} - Q_{eb}}{Q_{cd}} = 1 - \frac{Q_{eb}}{Q_{cd}} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$$

3°. En un ciclo de Otto se verifica (ver ejercicio anterior):

$$\frac{p_b}{p_e}=\frac{p_c}{p_d}=\frac{T_b}{T_e}=\frac{T_c}{T_d} \quad ; \quad \frac{T_b}{T_c}=\frac{T_e}{T_d}=\frac{T_e-T_b}{T_d-T_c}$$

Las transformaciones adiabáticas verifican la ecuación $T\,V^{\gamma-1}=cte$. Por tanto:

$$\frac{T_c}{T_b}=\left(\frac{V_b}{V_c}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

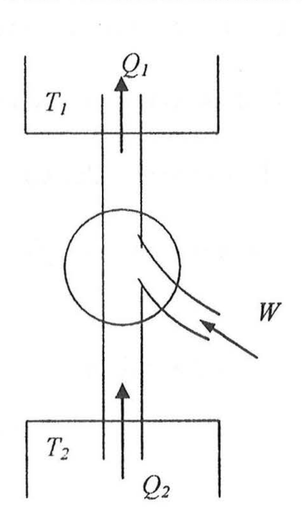
$$\eta=1-\frac{T_b}{T_c}=1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

4°. El rendimiento del ciclo será:

$$\eta=1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=1-\left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}=1-r^{1-\gamma}=1-8^{0'5}=0'646 \Rightarrow \eta\approx 65\%$$

5°. La expansión y la compresión no son adiabáticas y ninguna de las etapas son lo suficientemente lentas para considerar el proceso reversible.

26. En una cámara frigorífica entran del exterior, cuya temperatura es $T_1 = 20\ ^\circ C$, 30000 cal/hora. La temperatura en el interior de la cámara ha de mantenerse constante a $T_2 = -15^\circ C$. Determínese la potencia teórica del motor que ha de accionar la máquina frigorífica (Ciclo de Carnot) y el consumo de agua de refrigeración si ésta eleva su temperatura en 7°C.



Q_1 (calor absorbido del foco frío) = 30000 cal/h

T_1 (foco caliente) = 293 K.

T_2 (foco frío) = 258 K.

La eficiencia o efecto frigorífico (coeficiente de eficacia) del ciclo de Carnot (inverso) es:

$$E=\frac{T_2}{T_1-T_2}=\frac{258}{293-258}=7'37=\frac{Q_2}{W}$$

Por tanto, el trabajo teórico que debe desarrollar el motor del frigorífico en una hora es:

$$W = \frac{Q_2}{E} = \frac{30000}{7'37} cal$$

$$Pot = 4070 \frac{cal}{h} . \frac{1}{3600} \frac{h}{s} . \frac{4'184}{1} \frac{J}{cal} = 4'73\, W$$

El calor total, $Q_1 = Q_2 + W$, debe ser cedido al agua de refrigeración que eleva su temperatura 7 °C. En una hora:

$$Q_1 = 30000 + 4070 = c_a.m_a.\Delta T = 1.m_a.7 \quad \Rightarrow \quad m_a = 4867\ g$$

En consecuencia, el consumo de agua (caudal másico) es:

$$q_m = \frac{4867}{3600} \frac{g}{s} = 1'35\ g/s$$

27. En un frigorífico se desea fabricar 5 kg de hielo por hora partiendo de agua a 0° C. El ambiente exterior está a 27° C. Se pide:
a) Eficiencia del frigorífico.
b) Potencia teórica del motor.
c) Potencia real si el rendimiento de la operación es del 75%.
d) Costo de la energía eléctrica necesaria para fabricar 100 kg de hielo a 5 ptas el kwh.

a) La eficiencia (teórica) vale:

$$E = \frac{Q_2\ (absorbido\ del\ foco\ frío)}{W\ (suministrado)}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{300 - 273} = 10$$

El trabajo desarrollado, teóricamente, por el motor en una hora es:

$$W = \frac{Q_2}{E} = \frac{m.L_f}{E} = \frac{5.10^3\ g.\ 80\ cal/g}{10} = 40000\ cal = 176360\ J$$

b) La potencia teórica es:

$$P_t = \frac{W_t}{t} = \frac{167360}{60.60}\frac{J}{s} = 46\ W$$

c) Para calcular la potencia real:

$$P_t = \eta P_r \Rightarrow P_r = \frac{46}{0'75} \approx 61\ W$$

d) En resumen, para producir 5 kg de hielo la nevera precisa 61 W.h. Por tanto, para producir 100 kg:

$$W = (61/5\ W.h).\ 100 = 1220\ W.h = 1'22\ kW.h$$

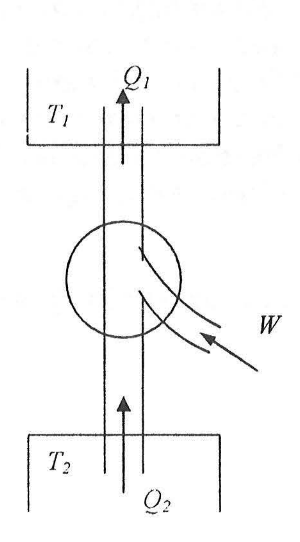
y, en consecuencia:

Coste: 1'22 . 5 = 6'1 ptas.

28. ¿Qué afecta más a la eficiencia de un ciclo frigorífico, una variación de la temperatura del foco caliente T_1 o del foco frío T_2?. Demuéstrese.

Ciclo frigorífico:

$$E = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$



Ciclo de Carnot (ideal, de gas perfecto, totalmente reversible).

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow E = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\frac{dE}{dT_1} = -\frac{T_2}{(T_1 - T_2)^2}$$

$$\frac{dE}{dT_2} = \frac{(T_1 - T_2) - T_2(-1)}{(T_1 - T_2)^2} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)^2}$$

Por tanto:

$$\left|\frac{dE}{dT_1}\right| < \left|\frac{dE}{dT_2}\right|$$

29. Un mol de un gas ideal monoatómico ($C_p = 5/2\ R$; $C_v = 3/2\ R$) evoluciona según un ciclo de Carnot ABCD, del que se conoce el valor de T_A y se sabe que $V_B = 3\ V_A$ y $V_c = 3\ V_B$. Se pide, en función sólo de T_A y de R:
1º. Rendimiento del ciclo.
2º. Trabajo en la transformación AB.
3º. Incremento de entropía en AB, en cal/K.
4º. Variación de energía interna en el ciclo.

1º .

$$\eta = \frac{T_A - T_C}{T_A};\quad T_A = T_B\ \textit{(isoterma foco caliente)}$$

BC es adiabática, por tanto:

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} T_A = \frac{T_A}{3^{\gamma-1}}$$

$$\eta = \frac{T_A - \frac{T_A}{3^{\gamma-1}}}{T_A} = \frac{3^{\gamma-1} - 1}{3^{\gamma-1}} = 0'52;\quad \eta = 52\%$$

2º . $$W_{AB} = \int_A^B p\, dV = \int_A^B nRT_A \frac{dV}{V} = nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} = R\,T_A \ln 3$$

3º . $$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_A} Q_{AB} = \frac{1}{T_A} W_{AB},\ \textit{ya que}\ \Delta U = 0\ \ (\textit{por ser}\ \ \Delta T = 0)$$

Y, por aplicación del primer principio: $Q_{AB} = W_{AB}$

$$\Delta S_{AB} = \frac{RT_A \ln 3}{T_A} = R \ln 3 \frac{cal}{K}$$

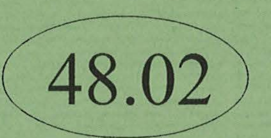
4º. $\Delta U = 0$, por ser U función de estado y tratarse de un ciclo cerrado.

NOTAS

NOTAS

NOTAS

CUADERNO



CATÁLOGO Y PEDIDOS EN

http://www.aq.upm.es/of/jherrera

info@mairea-libros.com

84-9728-159-4